

PAT-NO: JP401265454A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01265454 A  
TITLE: MANUFACTURE OF LITHIUM CELL  
PUBN-DATE: October 23, 1989

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
KITA, FUSAJI  
KAJITA, KOZO

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
HITACHI MAXELL LTD N/A

APPL-NO: JP63094730  
APPL-DATE: April 18, 1988

INT-CL (IPC): H01M004/50, H01M004/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent a cell swelling, solution leakage, and the deterioration of the cell performance, by processing manganese dioxide with an ester which reacts with the moisture in the manganese dioxide selectively.

CONSTITUTION: After drying manganese dioxide, it is processed with an ester shown in the formula I or an ester shown in the formula II. As a result, the reaction of the manganese dioxide and propylene carbonate is suppressed, and a lithium cell of an excellent preservation property can be manufactured in a good productivity. As the ester shown in the formula I, ethylacetate, propylacetate, butylacetate, ethylformate, butylformate, ethylpropionate, and isoanylacetate, for example, are used. As the ester shown in the

formula II,  
dimethyloxalate and diethyloxalate, for example, are used.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-265454

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月23日

H 01 M 4/50  
4/087239-5H  
L-7239-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウム電池の製造方法

⑯ 特 願 昭63-94730

⑰ 出 願 昭63(1988)4月18日

⑱ 発 明 者 喜 多 房 次 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内⑲ 発 明 者 梶 田 耕 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑳ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉑ 代 理 人 弁理士 三輪 鉄雄

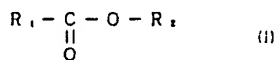
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リチウム電池の製造方法

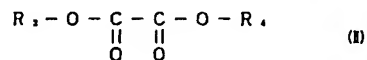
## 2. 特許請求の範囲

(i) リチウムまたはリチウム合金からなる負極と二酸化マンガンを正極活物質として用いた正極と有機電解液を備えてなるリチウム電池の製造にあたり、二酸化マンガンを乾燥した後、一般式(i)



(式中、R<sub>1</sub> は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、R<sub>2</sub> は炭素数1～5のアルキル基である)

で示されるエステル、または一般式(ii)



(式中、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は炭素数1～4のアルキル基で、同一でもよく、また異なってもよい)で示されるエステルで処理することを特徴とするリチウム電池の製造方法。

(2) 一般式(i)で示されるエステルが酢酸エチルまたは酢酸ブチルである請求項1記載のリチウム電池の製造方法。

(3) 一般式(ii)で示されるエステルがシュウ酸ジエチルである請求項1記載のリチウム電池の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は二酸化マンガンを正極活物質として用いるリチウム電池の製造方法に関する。

(従来の技術)

一般に市販されているリチウム電池では、その電解液の溶媒としてプロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソランなどが用いられている。このうち、特にプロピレンカーボネートは、誘電率が高く、LiClO<sub>4</sub>などの電解質の溶解性が優れていることから、ほとんどのリチウム電池で主溶媒として用いられる。

しかしながら、プロピレンカーボネートは環状で炭酸結合を有しているため、電池貯蔵中に、正

極活物質として用いられている二酸化マンガ ( $\text{MnO}_2$ ) と反応して分解し、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) を発生して、電池のふくれや、内部インピーダンスの増加、漏液などを引き起こす原因になる。特に高温下で貯蔵した場合には、プロピレンカーボネートと二酸化マンガとの反応が生じやすくなり、上記したトラブルが発生しやすくなる。

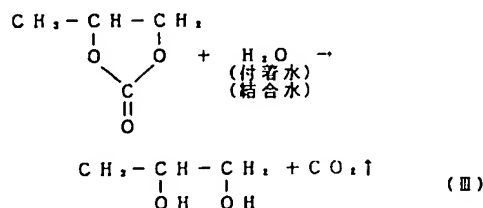
そのため、これまでにとも特開昭55-80276号公報に示されるように、電池製造直後に予備放電して、二酸化マンガンをプロピレンカーボネートとの反応を抑制する方法が提案されているが、上記の方法による場合、電池を1個ずつ所定容量まで放電させなければならず、工業的には大変な手間を要することになる。

(發明が解決しようとする課題)

本発明は、上述したように二酸化マンガンを正極活物質として用いた従来のリチウム電池が貯蔵性に欠けていたという問題点を解決し、貯蔵性の優れたリチウム電池を生産性よく製造できる方法を提供することを目的とする。

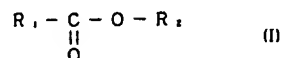
れる。

まず、二酸化マンガンを正極活性物質として用いたリチウム電池において、貯蔵中に、ガスが発生して電池ふくれや漏液、電池の性能低下などが生じるのは、一般には二酸化マンガ人とプロピレンカーボネートとの反応によるものであるといわれているが、実際には、二酸化マンガンのものがプロピレンカーボネートと反応するのではなく、二酸化マンガン中の水分とプロピレンカーボネートとが反応して、プロピレンカーボネートが分解するからである。この反応を反応式で示すと、下記式(Ⅲ)および(Ⅳ)のとおりである。



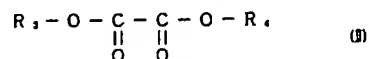
(課題を解決するための手段)

本発明は、二酸化マンガンを乾燥した後、一般式(II)



(式中、R<sub>1</sub> は水素または炭素数 1～4 のアルキル基であり、R<sub>2</sub> は炭素数 1～5 のアルキル基である)

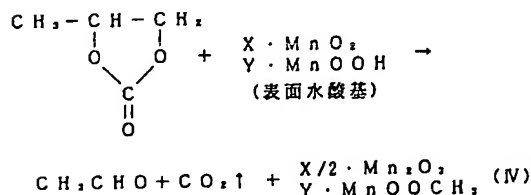
で示されるエステル、または一般式(Ⅳ)



(式中、 $R_1$ と $R_2$ は炭素数1~4のアルキル基で、  
同一でもよく、また異なってもよい)

で示されるエステルで処理することによって、二酸化マンガンとプロピレンカーボネートとの反応を抑制して、貯蔵性の優れたリチウム電池を生産性よく製造できるようにしたものである。

上記のように、二酸化マンガンを一般式(I)または一般式(II)で示されるエステルで処理することによって、二酸化マンガ人とプロピレンカーボネートとの反応を抑制できる理由は次のように考えら



二酸化マンガンの水分は、付着水、結水、表面水酸基として存在し、そのいずれもがプロピレンカーボネートと反応する。また、プロピレンカーボネート以外にも、エチレンカーボネートやγ-ブチロラクトンのように、環状で炭酸結合やエステル結合を有する有機溶媒では同様の問題が生じる。

そこで、本発明では、二酸化マンガンの水分と選択的に反応する一般式(I)または一般式(II)で示されるエステルで二酸化マンガンを処理することにより、二酸化マンガンの表面の付着水だけでなく、二酸化マンガンの結合水や表面水酸基を取り除いて、二酸化マンガンの表面の活性を失活させ、二酸化マンガンのプロピレンカーボネートとの反

応を抑制して、電池ふくれや、漏液、電池性能の低下などを可及的に防止できるようにしたのである。

本発明において、二酸化マンガン进行处理するために用いるエステルは、一般式(I)または一般式(II)で示されるが、上記一般式(I)において、 $R_1$ が水素または炭素数1~4のアルキル基で、 $R_2$ が炭素数1~5のアルキル基であるのは、それらの場合、エステルが液状であって、二酸化マンガンの処理にあたって取扱いやすく、また、一般的に安価で入手しやすいからである。そして、一般式(II)において、 $R_3$ と $R_4$ が炭素数1~4のアルキル基であるのは、それらの場合、エステルが液状であって、二酸化マンガンの処理にあたって取扱いやすいからである。

上記一般式(I)で示されるエステルの具体例としては、例えば酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ギ(蟻)酸エチル、ギ酸ブチル、プロピオン酸エチル、酪酸イソアミルなどがあげられる。また、一般式(II)で示されるエステルとしては、例え

ばシュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチルなどがあげられる。

本発明において、二酸化マンガンを上記一般式(I)または一般式(II)で示されるエステルで処理する際に、二酸化マンガンはそれ単独で処理してもよいし、また、二酸化マンガンに正極活物質とし、これにりん状黒鉛などの導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤を添加した正極合剤の状態で処理してもよい。そして、上記正極合剤の状態で一般式(I)または一般式(II)で示されるエステルによる処理は、正極合剤調整後の粉末状の状態で処理することができるし、またシート状あるいはペレット状に加圧成形した成形体の状態でも処理することができる。

処理は、通常、二酸化マンガンにそれ単独または上記した正極合剤の状態で前記一般式(I)または一般式(II)で示されるエステル中に浸漬することによって行われる。浸漬時間は状況によって種々変わり得るが、室温では通常2~100時間程度にされ、処理効果を促進するために加熱してもよい。

本発明の実施にあたって、二酸化マンガンはまず乾燥しておくが、これは二酸化マンガンの水分をあらかじめできるかぎり取り除いておき、どうしても乾燥で取り除けない水分に対してのみエステルを作用させるためである。この乾燥は通常150~300℃程度で行われる。

本発明の電池の製造にあたり、負極はリチウムまたはリチウム合金で構成される。このリチウム合金で負極を構成する場合も負極活物質として作用するのはリチウムである。上記のようなリチウム合金としては、例えばリチウム-アルミニウム合金、リチウム-ケイ素合金、リチウム-銅合金、リチウム-鉛合金、リチウム-アンチモン合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-ガリウム合金、リチウム-ビスマス合金、リチウム-ゲルマニウム合金、リチウム-インジウム-ガリウム合金などがあげられる。また、上記リチウム合金にさらに他の金属を少量添加したものを負極に用いてもよい。

有機電解液としては、プロピレンカーボネート

や、上記プロピレンカーボネートと同様に環状で炭酸結合またはエステル結合を有し二酸化マンガンの反応によって分解するおそれがあるエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどを含む有機溶媒からなる電解液溶媒に、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_2H_5)_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ などの電解質の1種または2種以上を溶解したものを用いられる。上記プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどは、それらをそれぞれ単独で電解液溶媒として用いてもよいし、また、それら同士で混合するかまたはそれらと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどの有機溶媒とを混合して電解液溶媒として用いてもよい。

そして、一般式(I)または一般式(II)で示される二酸化マンガンの処理は、多量の二酸化マンガンまたは二酸化マンガンに正極活物質とする多量の正

極合剤や多数個の成形済み正極合剤を一度に効率よく処理することができるので、個々の電池を1個ずつ放電させなければならない予備放電による場合に比べて、生産性が優れている。

#### (実施例)

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

加熱処理した二酸化マンガン88重量部、りん状黒鉛9重量部およびポリテトラフルオロエチレン3重量部からなる正極合剤を、正極集電体となるステンレス鋼製網を芯材としてシート化することにより作製した厚さ0.4mmで長方形の正極合剤シートを250℃に加熱して乾燥した後、乾燥雰囲気中、25℃で酢酸エチル中に72時間浸漬して処理を行った。この酢酸エチルによる処理後、1,2-ジメトキシエタンで洗浄し、乾燥した後、上記正極合剤シートを乾燥空气中でセバレータとしての微孔性ポリプロピレンフィルムを介在させて長方形のリチウムシートと共に渦巻状に巻き、二酸

化マンガンに正極活物質として用いた正極およびリチウムからなる負極を有する渦巻状電極を得た。この渦巻状電極を有底円筒状の電池ケースに入れ、所定の集電手段を施したのち、電解液を注入し、防漏装置付きの封口蓋をポリプロピレン製のガスケットを介して電池ケースの開口部に嵌装し、電池ケースの開口端部を内方に折り曲げて封口し、直径15mm、高さ40mmの筒形リチウム電池を製造した。使用された電解液はプロピレンカーボネートとテトラヒドロフランと1,2-ジメトキシエタンの容量比1:1:1の混合溶媒に過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を0.9mol/l溶解させた有機電解液である。

#### 実施例2

酢酸エチルに代えて酢酸ブチルを用い、この酢酸ブチルにより正極合剤シートを処理したほかは実施例1と同様にして電池を製造した。

#### 実施例3

酢酸エチルに代えてシュウ酸ジエチルを用い、このシュウ酸ジエチルにより正極合剤シートを処

理したほかは実施例1と同様にして電池を製造した。

#### 比較例1

正極合剤シートをエステルで処理しなかったほかは実施例1と同様にして電池を製造した。

#### 比較例2

比較例1と同様に製造した電池を60mAhの予備放電することによって高電位部分を除去した電池を得た。

上記実施例1～3の電池および比較例1の電池を各10個ずつ100℃で5時間貯蔵し、漏液発生状況を調べた。その結果を第1表に示す。第1表中の数値の分母は試験に供した電池個数を示し、分子は漏液が発生した電池個数を示している。

第 1 表

電 池	漏液発生電池個数
実施例1	0/10
実施例2	0/10
実施例3	0/10
比較例1	4/10

第1表に示すように、実施例1～3の電池では漏液の発生がまったくなかったが、エステルによる処理をしていない比較例1の電池では、試験に供した10個の電池のうち4個の電池に漏液が発生した。この比較例1の電池の漏液は、電池内部でのガス発生による圧力上昇によるものと考えられることから、二酸化マンガンを一酸式(Ⅱ)または一般式(Ⅲ)で示されるエステルで処理することにより、二酸化マンガンとプロピレンカーボネートとの反応が抑制され、電池内部のガス発生が抑制されることが明らかである。

つぎに、実施例1～3の電池と、予備放電して

高電位部分を取り除くことにより二酸化マンガ  
ンとプロピレンカーボネートとの反応を抑制するよ  
うにした比較例2の電池の放電容量を調べた結果  
について第2表に示す。なお、放電容量は各電池  
を20℃、抵抗 200Ωで終止電圧 2.0Vまで連続放  
電させることによって測定したものである。

第 2 表

電 池	放 電 容 量
実施例 1	1322 m A h
実施例 2	1318 m A h
実施例 3	1314 m A h
比較例 1	1319 m A h

第2表に示すように、実施例1～3の電池の放  
電容量は、予備放電した比較例2の電池の放電容  
量とほとんど変わらず、エステルによる処理に基  
づく大きな放電容量低下は認められなかった。

上記のような一般式(I)または一般式(II)で示され  
るエステルによる二酸化マンガンの処理は、多数

に適用してもよい。

なお、上記実施例は、筒形のリチウム電池につ  
いて説明したが、本発明はコイン形電池や角形電  
池、シート形電池の製造にももちろん適用できる  
ものである。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、二酸化  
マンガンを一般式(I)または一般式(II)で示されるエ  
ステルで処理することにより、貯蔵性の優れたリ  
チウム電池を生産性よく製造することができるよ  
うになった。

の正極合剤シートを一度に効率よく行うことがで  
き、個々の電池を1個ずつ放電させなければなら  
ない予備放電による場合に比べて、生産性が優れ  
ている。

前述したように、二酸化マンガと電解液溶媒  
との反応によるガス発生は、電解液溶媒としてプ  
ロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、  
γ-ブチロラクトンなどを用いた場合に生じるこ  
とから、本発明は電解液溶媒としてプロピレンカ  
ーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロ  
ラクトンなどを含む有機溶媒を電解液溶媒として  
用いた場合に、その効果を顕著に発揮するもので  
あるが、それらプロピレンカーボネート、エチレ  
ンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどを含ま  
ない電解液溶媒を用いる場合でも、一般式(I)また  
は一般式(II)で示されるエステルによる処理により、  
二酸化マンガ中の水分による高電位部分が生じ  
なくなり、平坦な放電特性を示す電池が得られる  
ようになるので、本発明をプロピレンカーボネ  
ートなどを含まない電解液溶媒を用いる電池の製造

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三 輪 雄 雄

